

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 4 月 7 日 (07.04.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/031028 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 14/34, G02B 1/11 (74) 代理人: 須山 佐一 (SUYAMA, Saichi); 〒1010046 東京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地 神田東山ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/013833
- (22) 国際出願日: 2004 年 9 月 22 日 (22.09.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-334899 2003 年 9 月 26 日 (26.09.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社 (TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2358522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 光一 (WATANABE, Koichi) [JP/JP]; 〒2358522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 鈴木 幸伸 (SUZUKI, Yukinobu) [JP/JP]; 〒2358522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 石上 隆 (ISHIGAMI, Takashi) [JP/JP]; 〒2358522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SPUTTERING TARGET AND PROCESS FOR PRODUCING SI OXIDE FILM THEREWITH

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲットとそれを用いた Si 酸化膜の製造方法

(57) Abstract: A sputtering target of Si that in the measurement of crystal face orientation of sputtering surface according to X-ray diffractometry, exhibits a ratio of peak intensity of (111) face ($I_{(111)}$) to peak intensity of (220) face ($I_{(220)}$) of Si, ($I_{(111)}/I_{(220)}$), falling within the range of 1.8 ± 0.3 . The Si sputtering target comprises, for example, an Si sintered material of 70 to 95% relative density. With respect to sputtering films such as Si oxide film, the film thickness characteristics, film formation cost, etc. can be improved by the use of this Si sputtering target.

(57) 要約: Si スパッタリングターゲットは、スパッタ面の結晶面方位を X 線回折法で測定した際に、Si の (111) 面のピーク強度 ($I_{(111)}$) と (220) 面のピーク強度 ($I_{(220)}$) の比率 ($I_{(111)}/I_{(220)}$) が 1.8 ± 0.3 の範囲である。Si スパッタリングターゲットは、例えば相対密度が 70% 以上 95% 以下の範囲の Si 焼結材を具備する。このような Si スパッタリングターゲットによれば、Si 酸化膜等のスパッタ膜の膜厚特性や成膜コスト等を改善することが可能となる。



WO 2005/031028 A1

明 細 書

スパッタリングターゲットとそれを用いたSi酸化膜の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、光学薄膜用Si酸化膜の形成等に用いられるスパッタリングターゲットとそれを用いたSi酸化膜の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来、ディスプレイ装置としては陰極線管(CRT)を使用した装置が広く使用されてきた。CRTはある程度以上の設置スペースが必要とされることから、軽量・薄型のディスプレイ装置として液晶表示装置が急速に普及している。液晶表示装置は携帯電話やPDA等の表示部、パソコン用モニタ、家庭用テレビを始めとする各種家電製品に使用されている。また、自発光タイプのディスプレイ装置としては、プラズマディスプレイパネル(PDP)が実用化されている。さらに、電界放出型冷陰極等の電子放出素子を用いた表示装置、いわゆる電界放出型表示装置(FED)の実用化も進められている。
- [0003] 上述したようなディスプレイ装置には、当然ながら見やすさが第一に要求される。このため、コントラストの低下要因となる背景の映り込みを防止するために、画面の表面反射を抑制する必要がある。そこで、ディスプレイ装置の表面には一般に反射防止処理が施されている。反射防止膜は高低の屈折率の異なる薄膜を光学設計により交互に積層することで、反射光を干渉させて反射率を減衰させるものである。このような反射防止膜の成膜方法としては主に蒸着法やゾル・ゲル法が採用されてきたが、最近では生産能力と膜厚の制御性の観点からスパッタリング法が採用され始めている。
- [0004] 反射防止膜の構成材料には、高屈折率膜としてTa、Nb、Ti、Zr、Hf等の酸化膜が、低屈折率膜としてSiの酸化膜が主に用いられている(例えば特許文献1〜3等参照)。Si酸化膜の成膜方法としては、(1)Siターゲットを用いてArとO₂の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタする方法、(2)Siターゲットを用いて形成したSi膜をプラズマ酸化する方法、(3)SiO_xターゲットを用いてスパッタ成膜する方法等が知られている。一般的には(1)と(2)の成膜方法が採用されており、溶解法で作製された単結晶または多

結晶のSiターゲットが用いられている。

[0005] ところで、反射防止膜用薄膜等の光学薄膜にとっては、特に屈折率が重要となる。しかも、反射防止膜を適用するディスプレイ装置、さらには携帯電話、自動車、建築材料等の分野は大量生産が必要とされるため、同レベルの屈折率を有する薄膜を効率よくかつ安定的に形成することが求められている。ここで、薄膜の屈折率はその膜厚に強く依存するため、スパッタリング法で反射防止膜用薄膜を形成する工程においては、膜厚の安定性を高める必要がある。特に、スパッタリングターゲットのライフエンド近くまで薄膜の膜厚のバラツキを抑えることが重要になる。

[0006] 従来のSiターゲットを用いたSi酸化膜の形成工程においても、薄膜の膜厚を管理するために成膜速度の制御等が行われている。しかしながら、従来の溶解材からなるSiターゲットではライフエンドに近くなるにしたがって成膜速度が低下していく傾向がある。このような成膜速度の変化に伴って、膜厚の面内分布にバラツキが生じる。薄膜の屈折率はその膜厚に強く依存するため、膜厚の面内分布にバラツキが生じていると反射防止効果の均一性が損なわれることになる。このように、従来のSiターゲットを用いて成膜したSi酸化膜は、反射防止膜の特性の低下や不均一化等の要因になっている。

[0007] さらに、従来の溶解材からなるSiターゲットは、Si酸化膜の成膜速度自体が遅いという問題を有している。成膜速度はSi酸化膜ひいては反射防止膜等の生産コストに直接的に影響する。加えて、従来の溶解材からなるSiターゲットは、使用頻度が低い段階、例えばSiターゲットの厚みに対するエロージョン深さが1/4に満たない段階で割れが生じやすいという問題を有している。このような成膜速度の遅さやSiターゲットの早期の割れは、Si酸化膜の成膜コストや不良発生率の増加要因となっている。

特許文献1:国際公開第97/08359号パンフレット

特許文献2:特開平11-171596号公報

特許文献3:特開2002-338354号公報

発明の開示

[0008] 本発明の目的は、Si酸化膜の膜厚特性等の向上を図ると共に、成膜コストや不良発生率の低減等を図ることを可能にしたスパッタリングターゲットを提供することにあ

る。本発明の他の目的は、そのようなスパッタリングターゲットを用いることによって、成膜コストおよび不良発生率の低減を図ると共に、膜厚分布や膜特性等を均一化することを可能にしたSi酸化膜の製造方法を提供することにある。

[0009] 本発明の第1のスパッタリングターゲットは、Siから実質的になるスパッタリングターゲットであって、前記ターゲットのスパッタ面の結晶面方位をX線回折法で測定した際のSiの(111)面のピーク強度($I_{(111)}$)と(220)面のピーク強度($I_{(220)}$)の比率($I_{(111)}/I_{(220)}$)が 1.8 ± 0.3 の範囲であることを特徴としている。

[0010] 本発明の第2のスパッタリングターゲットは、Siから実質的になるスパッタリングターゲットであって、ビッカース硬さでHv300以上Hv800以下の範囲の硬度を有することを特徴としている。

[0011] 本発明の第3のスパッタリングターゲットは、Siから実質的になるスパッタリングターゲットであって、相対密度が70%以上95%以下の範囲のSi焼結材を具備することを特徴としている。

[0012] 本発明の第4のスパッタリングターゲットは、Siから実質的になるスパッタリングターゲットであって、酸素含有量が0.01質量%以上1質量%以下の範囲であることを特徴としている。

[0013] 本発明のSi酸化膜の製造方法は、上述した本発明のスパッタリングターゲットを用いて、酸素を含む雰囲気中でスパッタ成膜してSi酸化膜を形成する工程を具備することを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。本発明の一実施形態によるスパッタリングターゲットは実質的にSiからなる。この実施形態のスパッタリングターゲット(Siターゲット)は、例えば反射防止機能、波長分離機能、波長合成機能等を有する光学薄膜もしくはその構成膜として好適なSi酸化膜(SiO_2 膜等)の形成等にも使用されるものである。反射防止機能を有する光学薄膜としては、高屈折率膜と低屈折率膜とを光学設計に基づいて交互に積層した多層膜が挙げられる。反射防止膜の構成膜において、Si酸化膜は低屈折率膜として利用されるものである。

[0015] このようなスパッタリングターゲット(Siターゲット)において、スパッタ面はSiの結晶

方位比率が以下のように制御されている。すなわち、スパッタ面の結晶面方位をX線回折法で測定した際に、Siの(111)面のピーク強度($I_{(111)}$)と(220)面のピーク強度($I_{(220)}$)の比率($I_{(111)}/I_{(220)}$)が 1.8 ± 0.3 の範囲となるように、スパッタ面の結晶方位比率が制御されている。ここで、Siの(111)面と(220)面はJCPDSカードに記載されているSiの結晶面方位の中で、高いピーク強度を示す結晶面である。例えば、単結晶Siは(111)配向することが一般的である。

[0016] Siの(111)面と(220)面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)が 1.8 ± 0.3 の範囲であるということは、以下に詳述するように、スパッタ面の結晶面方位が実質的に無配向な状態(ランダムな状態)であることを示すものである。このようなスパッタ面のSiの結晶方位制御(ランダム化)に基づいて、スパッタ成膜した膜の膜面内における膜厚のバラツキを低減することが可能となる。さらに、スパッタ成膜時の成膜速度のバラツキ、さらには成膜速度に依存する膜厚のバラツキを低減することができる。

[0017] すなわち、従来の溶解材によるSiターゲットは単結晶材のみならず、多結晶材であっても(111)面に配向していることが一般的である。この場合の(111)面と(220)面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は 5.5 ± 1.2 程度となる。また、各種のスパッタリングターゲットとして焼結材を適用することが行われている。しかし、この場合には相対密度が99%以上というような高密度材、すなわち溶解材に近い密度を有する焼結材を用いることが一般的である。このような高密度の焼結材をSiターゲットに適用した場合、溶解材に比べて(111)配向性が低下するものの、それでもピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は 4.5 ± 1.2 程度となる。

[0018] 特定の結晶面(例えば(111)面)に対する配向性が強いSiターゲットを用いてスパッタ成膜を実施した場合、膜厚の面内分布にバラツキが生じやすいことが確認されている。すなわち、スパッタ粒子の放出角度は結晶面により異なる。このため、特定の結晶面への配向性が強いSiターゲットを用いると、スパッタ粒子が特定の飛翔角度(飛翔方向)を有することになる。従って、スパッタ成膜した膜の面内位置によって、スパッタ粒子の堆積度合いに差が生じてしまう。さらに、特定面に配向したSiターゲットを用いて成膜を続けていくと、エロージョン部が傾斜をもって削られるため、スパッタ粒子は徐々に広範囲に飛散するようになる。これは成膜速度の低下要因となる。

- [0019] これらがスパッタ膜の膜面内における膜厚のバラツキ、また膜厚の経時的なバラツキの原因と考えられる。例えば、従来の溶解材からなるSiターゲットを用いた場合の膜厚の面内バラツキは5%程度である。また、高密度焼結材からなるSiターゲットを用いた場合においても、膜厚の面内バラツキは4%程度となる。このようなことから、膜厚の面内バラツキや経時的なバラツキを低減するためには、Siターゲットのスパッタ面を特定面に配向させないこと、つまり集合組織にしないことが重要となる。これによって、スパッタ粒子の飛翔方向(飛翔角度)が特定方向に偏ることを改善することができる。さらに、スパッタ粒子の飛散角度が経時的に拡大することを抑制することが可能となる。
- [0020] そこで、この実施形態のスパッタリングターゲット(Siターゲット)は、スパッタ面の結晶方位比率を(111)面のピーク強度と(220)面のピーク強度を基準として、これらの結晶面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)を 1.8 ± 0.3 の範囲に制御している。ここで、Siの無配向状態を示すSi粉末のX線回折結果(JCPDSカードによる)において、(111)面と(220)面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は1.8であり、この状態に近似させることで無配向状態に近いスパッタ面を実現することができる。
- [0021] スパッタ面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)が 1.8 ± 0.3 (1.5〜2.1)の範囲のSiターゲットによれば、スパッタ粒子の飛翔角度(飛翔方向)がランダムに近い状態となるため、スパッタ膜の膜厚の面内バラツキや経時的なバラツキを低減することができる。例えば、膜厚の面内バラツキが1%以下のスパッタ膜(Si酸化膜等)を実現することが可能となる。ピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)が1.5未満もしくは2.1を超える場合には、スパッタ粒子の飛翔方向に偏りが生じたり、またスパッタ粒子の飛散角度が経時的に拡大するため、スパッタ膜の膜厚の面内バラツキや経時的なバラツキが増加する。スパッタ面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は 1.8 ± 0.2 の範囲であることがより好ましく、さらに好ましくは 1.8 ± 0.1 の範囲である。
- [0022] なお、スパッタ面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は、スパッタ面のX線回折パターンから(111)面および(220)面のピーク強度を求め、これらピーク強度の比率を示すものである。ピーク強度比は以下のようにして求めるものとする。例えば、ターゲットが円盤状の場合、ターゲットの中心部(1箇所)、中心部を通り円周を均等に分割した4本の

直線上の中心部から50%の距離の各位置(計8個所)、および中心部から90%の距離の各位置(計8個所)の合計17個所からそれぞれ試験片を採取する。これら17個の試験片のX線回折パターンからピーク強度比をそれぞれ求める。これらピーク強度比の平均値を、本発明におけるピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)とする。

[0023] また、各試験片のX線回折は、試験片の表面を#120から研磨を行って、#4000で仕上げた表面に対して、XRD装置(理学社製RAD-B)を用いて実施するものとする。具体的なX線回折の測定条件は、例えばX線:Cu- κ α 1、測定角度:30-110°、管電圧:50V、管電流:100A、スキャンスピード:5°/min、スキャンステップ:0.05°、発散スリット:1deg、散乱スリット:1deg、受光スリット:0.15mm、走査モード:連続、走査軸:2 θ / θ 、オフセット:0°、固定角:0°、ゴニオメータ:縦型ゴニオメータ2軸、とする。

[0024] 上述したようなピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)を有するスパッタ面を実現する上で、スパッタリングターゲットは相対密度が70-95%の範囲のSi焼結材で構成することが好ましい。Siターゲットを構成するSi焼結材を、相対密度が95%を超える状態まで高密度化すると、その過程で特定の結晶面に配向しやすくなる。一方、Si焼結材の相対密度が70%未満では焼結材の強度が不足して、ターゲット形状に加工する際に割れや欠け等が生じやすくなる。これはSiターゲットの製造コストの増大要因となる。

[0025] さらに、相対密度が70-95%の範囲のSi焼結材を具備するスパッタリングターゲットは、スパッタ時の成膜速度の向上にも寄与する。すなわち、比較的相対密度が低いSiターゲットによれば、ターゲット表面の見掛け上の表面積が増大することから、Arイオン等によりスパッタされる面積が大きくなる。その結果としてスパッタ時の成膜速度を高めることができる。特に、Siターゲットによる酸素のトラップが成膜速度の低下の一因と考えられることから、スパッタされる面積を増大させることでSi酸化膜の成膜速度をより効果的に高めることができる。

[0026] Siターゲットの相対密度が95%を超える場合には、スパッタ面積の増大による成膜速度の向上効果を十分に得ることができない。なお、従来の溶解材によるSiターゲットは、単結晶材および多結晶材のいずれにおいても相対密度が約100%であり、これが成膜速度の遅さの一因と考えられる。各種のスパッタリングターゲットとして焼結材

を適用することが行われている。この場合には相対密度が例えば99%以上の高密度材、すなわち溶解材に近い密度を有する焼結材を用いることが一般的である。よって、従来の焼結材からなるスパッタリングターゲットにおいては、溶解材ターゲットと同様に、ターゲットの高密度化が成膜速度の低下要因になっていたものと考えられる。

[0027] 一方、Siターゲットの相対密度が70%未満の場合には強度が不足するだけでなく、パーティクルやダスト等の発生も多くなり、Si酸化膜の品質低下等を招くおそれがある。Siターゲットの相対密度は80〜95%の範囲とすることがより好ましい。このような相対密度を有するSiターゲットを用いることによって、成膜速度の向上を図ると共に、高品質のSi酸化膜を再現性よく得ることができる。Siターゲットの相対密度は90%以上とすることがさらに好ましく、これによってSi酸化膜の膜厚や品質等の特性を向上させることができる。

[0028] Siターゲットの相対密度に関しては、成膜速度をターゲット全体として均一に高めると共に、スパッタ膜(例えばSi酸化膜)の膜厚分布の均一性等を向上させる上で、ターゲット全体としての相対密度のバラツキを低く抑えることが好ましい。具体的には、Siターゲット全体としての相対密度のバラツキを30%以内とすることが好ましい。このような相対密度のバラツキが小さいSiターゲットを用いることによって、ターゲット全体の成膜速度をより均一に高めることが可能となる。これはスパッタ膜(例えばSi酸化膜)の膜面内における膜厚分布の均一性の向上に寄与する。Siターゲット全体としての相対密度のバラツキは10%以内とすることがより好ましい。

[0029] なお、Siターゲットの相対密度およびそのバラツキは、以下のようにして求めた値を示すものとする。例えば、Siターゲットが円盤状の場合、ピーク強度比を測定する際と同様にして、ターゲットの各部(合計17箇所)からそれぞれ試験片を採取する。これら17個の試験片の相対密度を測定し、これらの測定値の平均値をSiターゲットの相対密度とする。また、相対密度のバラツキは、各試験片の相対密度(各測定値)の最大値と最小値から、 $\left[\frac{(\text{最大値} - \text{最小値})}{(\text{最大値} + \text{最小値})} \right] \times 100(\%)$ の式に基づいて求めるものとする。各試験片の相対密度はアルキメデス法により測定するものとする。

[0030] 上述したようなSi焼結材からなるスパッタリングターゲットは適度な硬度を有する。具

体的には、ビッカース硬さがHv300〜800の範囲のSiターゲットを実現することができる。このような硬度に基づいて、使用頻度が低い段階でのSiターゲットの割れ等を防ぐことが可能となる。Siターゲットのビッカース硬さがHv800を超えると、ターゲット内部で熱応力を緩和することができず、使用頻度が低い段階(例えばSiターゲットの厚みに対するエロージョン深さが1/4に満たない段階)で割れ等が生じてしまう。一方、Siターゲットのビッカース硬さがHv300未満であると、例えばターゲット形状に加工する際に割れや欠け等が生じやすくなる。

[0031] Si焼結材からなるスパッタリングターゲットの硬度は、ビッカース硬さでHv400〜600の範囲であることがより好ましい。さらに、スパッタリングターゲットの硬度の均一性を高めることも重要であり、このためにターゲット全体としての硬度(ビッカース硬さ)のバラツキは30%以内とすることが好ましい。ビッカース硬さのバラツキが大きいと、Siターゲット内部の熱応力が不均一になりやすく、これによってターゲットに割れ等が生じやすくなる。Siターゲット全体としてのビッカース硬さのバラツキは10%以内であることがより好ましい。

[0032] 上述したような硬度を有するSiターゲットは、ターゲット素材としてSi焼結材を使用すると共に、その密度を適度な範囲に制御することで得ることができる。Si焼結材を製造する際に、原料粉末としてのSi粉末の純度や粒径、Si粉末を焼結する際の条件、具体的には焼結法、焼結温度、焼結時間、焼結時の圧力等を適宜選択ないしは設定する。このように、Si焼結材の製造条件を制御することによって、Si焼結材ひいてはそれを用いたSiターゲットの硬度を所望の値に制御することができる。

[0033] なお、Siターゲットの硬度(ビッカース硬さ)およびそのバラツキは、以下のようにして求めた値を示すものとする。例えば、ターゲットが円盤状の場合、前述したピーク強度比と同様に17箇所からそれぞれ試験片を採取する。これら17個の試験片のビッカース硬さを測定し、これらの測定値の平均値をSiターゲットのビッカース硬さとする。また、ビッカース硬さのバラツキは、各試験片のビッカース硬さ(各測定値)の最大値と最小値から、 $\left[\frac{(\text{最大値} - \text{最小値})}{(\text{最大値} + \text{最小値})} \times 100(\%) \right]$ の式に基づいて求めるものとする。試験片のビッカース硬さは、各試験片の表面を鏡面研磨(例えば#1000まで研磨+バフ研磨)し、この鏡面に対してビッカース圧痕試験機(島津

製HMOV200)を用いて荷重200g(荷重負荷時間10sec)を負荷して測定する。

- [0034] この実施形態のスパッタリングターゲット(Siターゲット)は、さらに0.01〜1質量%の範囲の酸素を含有することが好ましい。このような量の酸素を含有するSiターゲットによれば、それを用いてSi酸化膜を成膜する際に、Siターゲットにトラップされるスパッタ雰囲気中の酸素量が低減される。このため、反応性スパッタに寄与する酸素プラズマイオンが多くなる。よって、スパッタ成膜する際の成膜速度、特にSi酸化膜の成膜速度を向上させることができる。
- [0035] すなわち、Siターゲットの酸素含有量が0.01質量%未満であると、成膜時にSiターゲットにスパッタ雰囲気中の酸素がトラップされ、これによって反応性スパッタに寄与する酸素プラズマイオンが低下する。このため、特にSi酸化膜を成膜する際の成膜速度が低下する。なお、従来の溶解材によるSiターゲットは酸素含有量が低く、これも成膜速度を低下させる一因になっていたものと考えられる。一方、Siターゲットの酸素含有量が1質量%を超えると、Siターゲットの比抵抗が大きくなり、例えばDCスパッタを実施した際に異常放電等が生じやすくなる。また、スパッタ成膜が可能であったとしても、Si酸化膜の品質低下等を招くおそれ大きい。Siターゲットの酸素含有量は0.1〜0.5質量%の範囲とすることがより好ましい。
- [0036] Siターゲットの酸素含有量に関しては、成膜速度をターゲット全体として均一に高めると共に、スパッタ膜(例えばSi酸化膜)の膜厚分布の均一性を向上させる上で、ターゲット全体としての酸素含有量のバラツキを低く抑えることが好ましい。具体的には、Siターゲット全体としての酸素含有量のバラツキを30%以内とすることが好ましい。このような酸素含有量のバラツキが小さいSiターゲットを用いることによって、ターゲット全体の成膜速度をより均一に高めることが可能となる。これはスパッタ膜(例えばSi酸化膜)の膜面内における膜厚分布の均一性の向上に寄与する。Siターゲット全体としての酸素含有量のバラツキは10%以内とすることがより好ましい。
- [0037] なお、Siターゲットの酸素含有量およびそのバラツキは、以下のようにして求めた値を示すものとする。例えば、ターゲットが円盤状の場合、ピーク強度比を測定する際と同様にして、ターゲットの各部(合計17箇所)からそれぞれ試験片を採取する。これら17個の試験片の酸素含有量を測定し、これらの測定値の平均値をSiターゲットの酸

素含有量とする。また、酸素含有量のバラツキは、各試験片の酸素含有量(各測定値)の最大値と最小値から、 $\left[\frac{\text{最大値}-\text{最小値}}{\text{最大値}+\text{最小値}}\right] \times 100(\%)$ の式に基づいて求めるものとする。各試験片の酸素含有量は、不活性ガス溶解・赤外線吸収法で測定するものとする。

- [0038] 上述したような酸素含有量を有するSiターゲットは、ターゲット素材としてSi焼結材を使用することで得ることができる。そして、Si焼結材を製造する際に、原料粉末としてのSi粉末の純度や粒径、Si粉末を焼結する際の条件、具体的には焼結法、焼結温度、焼結時間、焼結時の圧力等を適宜選択ないしは設定することによって、Si焼結材ひいてはそれを用いたSiターゲットの酸素含有量を所望の値に制御することができる。さらに、酸素含有量を所望の範囲に制御する上で、焼結温度で本焼結を行う前に適量の酸素を含む雰囲気中で熱処理(仮焼)することも有効である。
- [0039] スパッタリングターゲットを構成するSi材には、反射防止膜(低屈折率膜)等の使用用途を考慮して、例えば純度が99%以上のSi材を使用することが好ましい。ここで言う純度とはSi以外の不純物元素、例えばFe、Ni、Cr、Al、Cu、Na、K等の元素の各含有量(質量%)の合計量を100%から引いた値を示すものである。このような不純物元素の含有量は1質量%以下、すなわちSiの純度は99%以上であることが好ましい。さらには、Siターゲット中の不純物元素量が0.5質量%以下、すなわちSiの純度が99.5%以上であることがより好ましい。
- [0040] 実用的には、ターゲット中の不純物元素量が0.01〜1質量%(Siの純度が99〜99.99%)の範囲のSi材を用いることが好ましい。なお、不純物としてFe、Ni、Cr、Al、Cu、Na、K等を挙げたのは、これら元素はSi原料粉末や製造工程中に不可避免的に含まれるもの、あるいは反射防止膜中に含まれると悪影響を与える元素であるからである。言い換えれば、これら不純物元素以外の不純物は、原料や工程中に不可避免的に含まれる量が極少量であるため、実用的には無視できる。また、測定方法にはICP分析法等の公知の方法が適用される。
- [0041] 上述した実施形態のスパッタリングターゲット(Siターゲット)は、以下のようにして得ることができる。すなわち、まず上記したような純度を有するSi粉末を、所望のターゲット形状に応じた成型型(例えばカーボン型)内に充填する。この際、Si粉末の粒径

は目的とするSiターゲットの構成に応じて適宜に選択することが好ましい。例えば、スパッタ面を無配向状態とするためには、例えば粒径が $150\mu\text{m}$ 以下の微粉末と粒径が $300\mu\text{m}$ 以上の粗粉末とを、質量比で70:30〜80:20(=Si微粉末:Si粗粉末)の範囲で混合したSi粉末を使用することが好ましい。このような混合Si粉末を用いることによって、焼結時の配向を抑制することができる。

[0042] また、相対密度やビッカース硬さを制御したSiターゲットを得るためには、平均粒径が $200\mu\text{m}$ 以下のSi粉末、さらに平均粒径が $100\mu\text{m}$ 以下のSi粉末を使用することが好ましい。Si粉末の粒径は75〜 $100\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。酸素含有量を制御する場合も同様である。さらに、相対密度のバラツキを低減する上で、成形型内にSi粉末を充填した後に振動等を加えて、充填密度およびその均一性を高めることも有効である。Siターゲットの酸素含有量やそのバラツキを制御するために、適度な量の酸素を含有するSi粉末を使用してもよい。

[0043] 成形型内に充填されたSi粉末は焼結温度まで昇温され、例えばホットプレス(HP)やHIPにより加圧焼結される。なお、条件によっては常圧焼結や雰囲気加圧焼結等を適用してもよい。ホットプレスやHIPでSi粉末を焼結するにあたって、スパッタ面の配向を抑制するために、予め10MPa程度の圧力を付加した状態で加熱することが好ましい。これはSi粉末が有する方位に変化を与えないためである。

[0044] また、酸素含有量を所望の範囲に制御する上で、焼結温度で本焼結を行う前に適量の酸素を含む雰囲気中で熱処理(仮焼)することも有効である。酸素を含有させるための熱処理工程は、例えば 500°C の温度にて1〜5時間程度の条件で実施することが好ましい。ビッカース硬さの向上については脱ガス処理が有効である。ビッカース硬さの向上と同時に酸素含有量を制御するためには、脱ガスのための熱処理の後期に適量の酸素を熱処理雰囲気中に導入することが好ましい。

[0045] Si粉末の焼結は $800\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範囲、さらには $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で実施することが好ましい。また、焼結温度による保持時間は2時間以上とすることが好ましい。この後、加圧力を取り除いて室温まで冷却する。スパッタ面を無配向状態とするためには、冷却速度は $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下とすることが好ましい。焼結後の冷却速度を $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下とすることによって、加圧焼結時に生じた結晶方位(特定の結晶方位)を

緩和してランダムな状態をより再現性よく得ることができる。

[0046] 上述したような焼結工程を適用して作製したターゲット素材(Si焼結材)を所定の形状に機械加工し、さらに例えばAlやCuからなるバックングプレートと接合することによって、目的とするスパッタリングターゲット(Siターゲット)を得ることができる。バックングプレートとの接合には一般的な拡散接合や溶ダー接合が適用される。溶ダー接合を適用する場合には、公知のIn系やSn系の接合材を介してバックングプレートと接合する。また、拡散接合の温度は600℃以下とすることが好ましい。

[0047] この実施形態のスパッタリングターゲット(Siターゲット)は、前述したように反射防止膜等の光学薄膜に適用されるSi酸化膜(SiO_x 膜)の成膜に好適に使用されるものである。 SiO_x 膜はSiターゲットを用いて、例えばArと O_2 の混合ガス中で反応性スパッタすることにより得られる。また、Siターゲットを用いてSi膜をスパッタ成膜し、これにプラズマ酸化処理を施して SiO_x 膜を形成することもできる。

[0048] SiO_x 膜を成膜するにあたって、この実施形態のSiターゲットによれば膜厚の面内のバラツキや経時的なバラツキを低減することができるため、高品質の SiO_x 膜を再現性よく得ることが可能となる。これは反射防止膜等の光学薄膜の品質向上に大きく寄与するものである。さらに、Siターゲットの使用頻度の増加や SiO_x 膜の成膜速度の向上等を図ることができる。これらによって、反射防止膜等の光学薄膜の生産性や品質を向上させることが可能となる。

[0049] 次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

[0050] 実施例1〜3

まず、ボロンドープした純度3NのSi粉末を用意し、このSi粉末を粒径150 μm 以下の微粉末と粒径300 μm 以上の粗粉末とに分級した。これらSi微粉末とSi粗粉末とを、質量比で70:30(実施例1)、75:25(実施例2)、80:20(実施例3)の割合でそれぞれ混合(ボールミルで2時間)した。各Si粉末をカーボン型内に充填してホットプレス(H P)装置にセットした。10MPaの圧力を初期状態から印加し、Ar雰囲気中にて800℃(実施例1)、900℃(実施例2)、1000℃(実施例3)で3時間保持して焼結した。この後、圧力を取り除いて室温まで10℃/minの速度で冷却した。

[0051] このようにして得た各ターゲット素材(Si焼結体)の相対密度(アルキメデス法により

測定)は、実施例1が75%、実施例2が86%、実施例3が93%であった。これら各ターゲット素材を直径300mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックングプレートにろう付け接合することによって、3種類のSiスパッタリングターゲットを作製した。これらSiターゲットのスパッタ面のX線回折を前述した方法にしたがって実施したところ、スパッタ面のSiの(111)面と(220)面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は、実施例1が1.5、実施例2が1.8、実施例3が2.1であった。このようなSiターゲットを後述する特性評価に供した。

[0052] 実施例4～6

ボロンドープした純度3NのSi粉末を用意し、このSi粉末を粒径150 μ m以下の微粉末と粒径300 μ m以上の粗粉末とに分級した。これらSi微粉末とSi粗粉末とを質量比で70:30の割合で混合(ボールミルで2時間)した。このようなSi粉末をカプセルに充填して真空封止した後、HIP装置にセットした。初期状態から80MPa(実施例1)、100MPa(実施例2)、120MPa(実施例3)の圧力をそれぞれ印加し、Ar雰囲気中にて700℃×3hr(実施例1)、800℃×5hr(実施例2)、900℃×2.5hr(実施例3)の条件でそれぞれHIP処理(焼結)した。この後、圧力を取り除いて室温まで20℃/minの速度で冷却した。

[0053] このようにして得た各ターゲット素材(Si焼結体)の相対密度は、実施例4が78%、実施例5が88%、実施例6が94%であった。これら各ターゲット素材を直径300mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックングプレートにろう付け接合することによって、3種類のSiスパッタリングターゲットを作製した。これらSiターゲットのスパッタ面のX線回折を前述した方法にしたがって実施したところ、スパッタ面のSiの(111)面と(220)面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は、実施例4が1.55、実施例2が1.82、実施例3が2.05であった。このような各Siターゲットを後述する特性評価に供した。

[0054] 比較例1～3

粒径150 μ m以下(比較例1)、粒径150～300 μ m(比較例2)、粒径300 μ m以上(比較例3)のボロンドープした純度3NのSi粉末をそれぞれ用意した。これら各Si粉末をカーボン型内に充填してホットプレス装置にセットした。5MPaの圧力を初期状態から印加し、Ar雰囲気中にて900℃の温度でそれぞれ3時間保持して焼結した。この後、

圧力を取り除いて室温まで冷却した。

[0055] このようにして得た各ターゲット素材(Si焼結体)を直径300mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックリングプレートにろう付け接合することによって、3種類のSiスパッタリングターゲットを作製した。これらSiターゲットの相対密度は、比較例1が73%、比較例2が82%、比較例3が90%であったが、スパッタ面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は、比較例1が4.2、比較例2が3.9、比較例3が3.8であった。このような各Siターゲットを後述する特性評価に供した。

[0056] 比較例4ー6

粒径150 μm 以下(比較例4)、粒径150ー300 μm (比較例5)、粒径300 μm 以上(比較例6)のボロンドープした純度3NのSi粉末をそれぞれ用意した。これら各Si粉末をカプセルに充填して真空封止した後、HIP装置にセットした。初期状態から150MPaの圧力をそれぞれ印加し、Ar雰囲気中にて1200°C×3hr(比較例4)、1300°C×5hr(比較例5)、1250°C×2.5hr(比較例6)の条件でそれぞれHIP処理した。この後、圧力を取り除いて室温まで冷却した。

[0057] このようにして得た各ターゲット素材(Si焼結体)を直径300mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックリングプレートにろう付け接合することによって、3種類のSiスパッタリングターゲットを作製した。これらSiターゲットの相対密度は、比較例4が96.5%、比較例5が98%、比較例6が99.5%であり、またスパッタ面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は、比較例4が4.5、比較例5が3.9、比較例6が5.5であった。このような各Siターゲットを後述する特性評価に供した。

[0058] 比較例7

市販の溶解材からなる多結晶Siターゲットを用意した。この多結晶Siターゲットのスパッタ面のピーク強度比($I_{(111)}/I_{(220)}$)は5.5であった。このようなSiターゲットを後述する特性評価に供した。

[0059] 次に、上述した実施例1ー6および比較例1ー7の各Siスパッタリングターゲットを用いて、スパッタ方式:マグネトロンスパッタ、出力DC:2kW、背圧: $1 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 、Ar:5Pa、 O_2 :0.5Pa、スパッタ時間:60minの条件下で、それぞれ8インチのガラス基板上にSi酸化膜(SiO_2 膜)を成膜した。このようなSi酸化膜の成膜工程において、積算電力が

1kwh、100kwh、500kwhとなった時点のSi酸化膜の面内膜厚分布を測定した。これらの測定結果を表1に示す。なお、Si酸化膜の面内膜厚分布は、ガラス基板の直径に対して端部から5mm間隔で膜厚を測定し、これら各測定値から最大値と最小値を求め、その最大値と最小値から $\left[\frac{\text{最大値}-\text{最小値}}{\text{最大値}+\text{最小値}}\right] \times 100(\%)$ の式に基づいて算出した。

[0060] [表1]

	焼結法	Si 原料粉 * (質量比)	Si ターゲット		Si 酸化膜の膜厚分布 (%)		
			相対密度 (%)	(111)/(220) 強度比 (%)	1kwh 後	100kwh 後	500kwh 後
実施例 1	HP	微粉末:粗粉末 =70:30	75	1.5	0.38	0.41	0.40
実施例 2	HP	微粉末:粗粉末 =75:25	86	1.8	0.33	0.35	0.33
実施例 3	HP	微粉末:粗粉末 =80:20	93	2.1	0.36	0.38	0.37
実施例 4	HIP	微粉末:粗粉末 =70:30	78	1.55	0.39	0.39	0.40
実施例 5	HIP	微粉末:粗粉末 =75:25	88	1.82	0.31	0.31	0.32
実施例 6	HIP	微粉末:粗粉末 =80:20	94	2.05	0.42	0.45	0.44
比較例 1	HP	微粉末=100	73	4.2	4.5	4.6	4.6
比較例 2	HP	150~300 μm =100	82	3.9	4.3	4.3	4.2
比較例 3	HP	粗粉末=100	90	3.8	4.4	4.2	4.1
比較例 4	HIP	微粉末=100	96.5	4.5	4.8	4.8	4.9
比較例 5	HIP	150~300 μm =100	98	3.9	4.1	3.8	3.8
比較例 6	HIP	粗粉末=100	99.5	4.3	4.8	4.8	4.8
比較例 7	溶解材 (多結晶 Si)		100	5.5	5.6	5.3	5.5

* : 微粉末 = 粒径 150 μm 以下、粗粉末 = 粒径 300 μm 以上。

[0061] 表1から明らかなように、実施例1〜6の各Siスパッタリングターゲットは、Si酸化膜の膜面内における膜厚分布のバラツキが小さいことが分かる。さらに、そのような膜厚分布の均一性に優れるSi酸化膜を、成膜初期からライフエンド近くまで安定して得ることが可能であることが分かる。一方、比較例1〜7によるSiスパッタリングターゲットを用いた場合には、いずれも膜面内における膜厚分布のバラツキが大きいSi酸化膜しか得られていない。

[0062] 実施例7〜12

粒径が75〜100 μm のボロンドープした純度3NのSi粉末を用意した。このSi粉末をカーボン型内に充填してホットプレス(HP)装置にセットし、 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中にて800°C(実施例7)、900°C(実施例8)、1000°C(実施例9)、1100°C(実施例10)、1200°C(実施例11)、1300°C(実施例12)でそれぞれ5時間保持して焼結した。焼結時の圧力は25MPaとした。

[0063] このようにして得た各ターゲット素材(Si焼結体)を直径50mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックリングプレートにろう付け接合することによって、6種類のSiスパッタリングターゲットを作製した。このような各Siターゲットのビッカース硬さとそのバラツキを前述した方法にしたがって測定した。測定結果は表2に示す通りである。このような各Siターゲットを後述する特性評価に供した。

[0064] 実施例13

粒径が200 μm 以下のボロンドープした純度3NのSi粉末を、カーボン型内に充填してホットプレス(HP)装置にセットした。そして、 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中にて1300°Cで5時間保持して焼結した。焼結時の圧力は25MPaとした。このようにして得たターゲット素材(Si焼結体)を直径50mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックリングプレートにろう付け接合することによって、Siスパッタリングターゲットを作製した。このSiターゲットのビッカース硬さとそのバラツキは表2に示す通りである。このようなSiターゲットを後述する特性評価に供した。

[0065] 実施例14〜16

粒径が75〜100 μm のボロンドープした純度3NのSi粉末を、カプセルに充填して真空封止した後にHIP装置にセットし、Ar雰囲気中にて1100°C(実施例14)、1200°C(実施例15)、1300°C(実施例16)の条件でそれぞれHIP処理(焼結)した。HIP処理時の圧力は100MPaとした。このようにして得た各ターゲット素材(Si焼結体)を直径50mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックリングプレートにろう付け接合することによって、3種類のSiスパッタリングターゲットを作製した。各Siターゲットのビッカース硬さとそのバラツキは表2に示す通りである。このような各Siターゲットを後述する特性評価に供した。

[0066] 実施例17〜19

粒径が $200\mu\text{m}$ 以下のボロンドープした純度3NのSi粉末を、カプセルに充填して真空封止した後にHIP装置にセットした。そして、Ar雰囲気中にて 1100°C (実施例17)、 1200°C (実施例18)、 1300°C (実施例19)の条件でそれぞれHIP処理(焼結)した。HIP処理時の圧力は 100MPa とした。このようにして得た各ターゲット素材(Si焼結体)を直径 50mm ×厚さ 5mm の形状に機械加工した後、Cu製バックリングプレートにろう付け接合することによって、3種類のSiスパッタリングターゲットを作製した。各Siターゲットのビッカース硬さとそのバラツキは表2に示す通りである。このような各Siターゲットを後述する特性評価に供した。

[0067] 比較例8ー9

粒径が $75\sim 100\mu\text{m}$ のボロンドープした純度3NのSi粉末を、カーボン型内に充填してホットプレス(HP)装置にセットし、 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中にて 500°C (比較例8)、 700°C (比較例9)でそれぞれ5時間保持して焼結した。焼結時の圧力は 25MPa とした。このようにして得た各ターゲット素材(Si焼結体)をターゲット形状に機械加工したところ、いずれも加工中に割れが生じてターゲットとして使用できなかった。

[0068] 比較例10ー11

市販の溶解材からなる多結晶Siターゲット(比較例10)および単結晶Siターゲット(比較例11)を用意した。これら溶解材ターゲットのビッカース硬さは、多結晶Siターゲット(比較例10)がHv1109、単結晶Siターゲット(比較例11)がHv907であった。これらのSiターゲットを後述する特性評価に供した。

[0069] 次に、上述した実施例7ー19および比較例10ー11の各Siスパッタリングターゲットを用いて、スパッタ方式:マグネトロンスパッタ、出力DC: 1kW 、スパッタ圧: 5Pa 、Ar: 50sccm 、 O_2 : 10sccm の条件下で、それぞれガラス基板上にSi酸化膜(SiO_x 膜)を成膜した。このようなSi酸化膜の成膜工程を連続して行い、Siターゲットに割れが生じた時点でエロージョン深さを測定した。その測定結果を表2に示す。

[0070] [表2]

	製造条件			Si ターゲット		最大 エロージョン 深さ (μm)
	焼結法	Si 原料粉の 粒径 (μm)	焼結温度	ビッカース硬さ		
				平均値 (Hv)	バラツキ (%)	
実施例 7	HP	75~100	800	342	16	2.4
実施例 8	HP	75~100	900	409	15	2.5
実施例 9	HP	75~100	1000	498	13	2.6
実施例 10	HP	75~100	1100	522	11	2.7
実施例 11	HP	75~100	1200	572	10	2.6
実施例 12	HP	75~100	1300	602	7	2.2
実施例 13	HP	200 以下	1300	580	34	1.7
実施例 14	HIP	75~100	1100	591	9	2.7
実施例 15	HIP	75~100	1200	613	8	2.3
実施例 16	HIP	75~100	1300	730	7	2.2
実施例 17	HIP	200 以下	1100	578	36	1.8
実施例 18	HIP	200 以下	1200	602	34	1.5
実施例 19	HIP	200 以下	1300	708	34	1.6
比較例 8	HP	75~100	500	152	13	—*
比較例 9	HP	75~100	700	234	10	—*
比較例 10	溶解材 (多結晶 Si)			1109	39	0.9
比較例 11	溶解材 (単結晶 Si)			907	10	1.1

* : 加工中に割れ発生。

[0071] 表2から明らかなように、比較例10～11の各Siスパッタリングターゲットは割れが比較的早期に生じている(エロージョン深さが浅い)。これに対して、実施例7～19の各Siスパッタリングターゲットは使用頻度が高められていることがエロージョン深さから分かる。特に、ビッカース硬さがHv300～800の範囲であると共に、ビッカース硬さのバラツキが30%以内のSiスパッタリングターゲット(実施例7～12および実施例14～16)は、割れが生じた時点のエロージョン深さが深く、長寿命化が達成されていることが分かる。なお、実施例7～19の各Siスパッタリングターゲットは、いずれも相対密度が70～95%の範囲のSi焼結材を使用したものである。

[0072] 実施例20

粒径が75～100 μmの範囲のSi粉末(純度4N)を用意し、このSi粉末をカーボン型内に充填した。この際、カーボン型に振動を加えることによって、Si粉末の充填密度を高めると共に、充填密度の均一化を図った。これをホットプレス(HP)装置にセットし、 1×10^{-3} Paの真空雰囲気中にて25MPaの圧力を印加しながら900℃×5時間の条件で焼結した。この後、圧力を取り除いて室温まで冷却した。

[0073] このようにして得たターゲット素材(Si焼結体)を直径50mm×厚さ5mmの形状に機械加工した後、Cu製バックリングプレートにろう付け接合することによって、Siスパッタリングターゲットを作製した。このSiスパッタリングターゲットの相対密度とそのバラツキを前述した方法にしたがって測定したところ、相対密度は72%、そのバラツキは12%であった。このようなSiターゲットを後述する特性評価に供した。

[0074] 実施例21～25

上記した実施例20において、焼結時の条件(焼結法、焼結温度、焼結時間)をそれぞれ示す表3に示す条件に変更する以外は、実施例20と同様にしてターゲット素材(Si焼結体)を作製した。これら各ターゲット素材(Si焼結体)を用いて、それぞれ実施例20と同様にしてSiスパッタリングターゲットを作製した。各Siスパッタリングターゲットの相対密度とそのバラツキは表3に示す通りである。このような各Siスパッタリングターゲットを後述する特性評価に供した。

[0075] 比較例12～15

上記した実施例20において、Si粉末の粒径や焼結時の条件(焼結法、焼結温度、焼結時間)をそれぞれ表3に示す条件に変更する以外は、実施例20と同様にしてターゲット素材(Si焼結体)を作製した。これら各ターゲット素材(Si焼結体)を用いて、それぞれ実施例20と同様にしてSiスパッタリングターゲットを作製した。各Siスパッタリングターゲットの相対密度とそのバラツキは表3に示す通りである。このような各Siスパッタリングターゲットを後述する特性評価に供した。

[0076] 次に、上述した実施例20～25、比較例10～11(市販の多結晶Siターゲットと単結晶Siターゲット)、および比較例12～16の各Siスパッタリングターゲットを用いて、以下の条件でSi酸化膜(SiO_x 膜)をスパッタ成膜した。スパッタ成膜にはDCスパッタを適用し、スパッタ条件はスパッタガス: $\text{Ar}=50\text{sccm} + \text{O}_2=10\text{sccm}$ 、スパッタ圧:5Pa、出力:100W、スパッタ時間:600secとした。このような条件下でガラス基板上にSi酸化膜(SiO_x 膜)を成膜した。各Si酸化膜の膜厚を段差計にて測定し、各膜厚を成膜時間(600sec)で割って成膜速度(nm/min)を求めた。その結果を表3に併せて示す。

[0077] [表3]

		S i ターゲットの製造条件				ターゲット密度		成膜レート (nm/min)
		製法	粉末粒径 (μm)	焼結 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼結 時間 (hr)	相対密度 (%)	バラツキ (%)	
実 施 例	20	HP	75~100	900	5	72	12	25
	21	HP	75~100	1000	5	76	6	23
	22	HP	75~100	1100	5	81	4	22
	23	HP	75~100	1200	5	84	2	21
	24	HP	75~100	1300	5	83	5	19
	25	HIP	75~100	1100	5	85	3	30
比 較 例	10	溶解材 (多結晶 Si)				100	2	10
	11	溶解材 (単結晶 Si)				100	1	14
	12	HP	75~100	500	5	43	13	(割れ発生)
	13	HP	75~100	700	5	48	12	(割れ発生)
	14	HP	75~100	800	1	53	34	(割れ発生)
	15	HIP	<100	1300	5	99	32	13

[0078] 実施例26～27

上記した実施例20において、Si粉末の粒径を表4に示す条件に変更する以外は、実施例20と同様にしてターゲット素材(Si焼結体)を作製した。これら各ターゲット素材(Si焼結体)を用いて、それぞれ実施例20と同様にしてSiスパッタリングターゲットを作製した。これらSiスパッタリングターゲットの酸素含有量とそのバラツキを前述した方法にしたがって測定した。その結果は表4に示す通りである。なお、各Siスパッタリングターゲットの相対密度は72%、76%であった。このような各Siスパッタリングターゲットを後述する特性評価に供した。

[0079] 実施例28～30

表4に示す粒径を有する各Si粉末をカーボン型内に充填し、真空雰囲気中にて表4に示す条件下でそれぞれ仮焼工程を実施した。この後、25MPaの圧力を印加しながら800～1200 $^{\circ}\text{C}$ ×5時間の条件で焼結(HP焼結)した。この後、圧力を取り除いて室温まで冷却した。このようにして得た各ターゲット素材(Si焼結体)を用いて、それぞれ実施例20と同様にしてSiスパッタリングターゲットを作製した。これらSiスパッタリングターゲットの酸素含有量とそのバラツキを前述した方法にしたがって測定した。その結果は表4に示す通りである。このような各Siスパッタリングターゲットを後述する特性評価に供した。

[0080] 比較例16～20

上記した実施例28において、Si粉末の粒径や仮焼工程の条件(仮焼温度、仮焼時間)をそれぞれ表4に示す条件に変更する以外は、実施例28と同様にしてターゲット素材(Si焼結体)を作製した。これら各ターゲット素材(Si焼結体)を用いて、それぞれ実施例20と同様にしてSiスパッタリングターゲットを作製した。各Siスパッタリングターゲットの酸素含有量とそのバラツキは表4に示す通りである。このような各Siスパッタリングターゲットを後述する特性評価に供した。

[0081] 次に、上述した実施例26～30、比較例10～11、および比較例16～20の各Siスパッタリングターゲットを用いて、それぞれ実施例20と同一条件下でガラス基板上にSi酸化膜(SiO_x膜)を成膜した。このようなSi酸化膜の成膜速度を実施例20と同様にして測定、評価した。その結果を表4に併せて示す。

[0082] [表4]

		Siターゲットの製造条件				酸素含有状態		成膜レート (nm/min)
		製法	粉末粒径 (μ m)	仮焼 温度 ($^{\circ}$ C)	仮焼 時間 (hr)	酸素量 (質量%)	バラツキ (%)	
実施例	26	HP	75～150	なし	—	0.03	6	18
	27	HP	45～75	なし	—	0.06	5	19
	28	HP	150～200	500	5	0.39	13	23
	29	HP	75～150	500	5	0.42	4	24
	30	HP	45～75	500	5	0.45	3	24
比較例	10	溶解材(多結晶 Si)				<0.001	2	10
	11	溶解材(単結晶 Si)				<0.001	2	14
	16	HP	<150	700	1	1.65	34	(異常放電)
	17	HP	<75	700	1	2.03	37	(異常放電)
	18	HP	<45	700	1	2.42	39	(異常放電)
	19	HP	75～150	700	5	1.87	14	(異常放電)
	20	HP	45～75	700	5	2.07	13	(異常放電)

[0083] 表4から明らかなように、実施例26～30の各Siスパッタリングターゲットは酸素含有量を制御しているため、Si酸化膜の成膜速度が向上していることが分かる。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明のスパッタリングターゲットは、スパッタ面の結晶方位や相対密度、硬度、酸素含有量等の構成を制御しているため、成膜した膜の膜厚特性の向上、成膜コストや不良発生率の低減等を図ることができる。このようなスパッタリングターゲットを用いることによって、成膜コストおよび不良発生率の低減を図ると共に、膜厚分布や膜特

性等を均一化したSi酸化膜を再現性よく得ることが可能となる。これらは例えば光学薄膜のコスト削減や特性向上等に大きく寄与するものである。

請求の範囲

- [1] Siから実質的になるスパッタリングターゲットであって、
前記ターゲットのスパッタ面の結晶面方位をX線回折法で測定した際のSiの(111)面のピーク強度($I_{(111)}$)と(220)面のピーク強度($I_{(220)}$)の比率($I_{(111)}/I_{(220)}$)が 1.8 ± 0.3 の範囲であることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [2] 請求項1記載のスパッタリングターゲットにおいて、
相対密度が70%以上95%以下の範囲のSi焼結材を具備することを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [3] 請求項1記載のスパッタリングターゲットにおいて、
ビッカース硬さでHv300以上Hv800以下の範囲の硬度を有することを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [4] Siから実質的になるスパッタリングターゲットであって、
相対密度が70%以上95%以下の範囲のSi焼結材を具備することを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [5] Siから実質的になるスパッタリングターゲットであって、
ビッカース硬さでHv300以上Hv800以下の範囲の硬度を有することを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [6] 請求項5記載のスパッタリングターゲットにおいて、
ターゲット全体としての前記ビッカース硬さのバラツキが30%以内であることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [7] 請求項5記載のスパッタリングターゲットにおいて、
相対密度が70%以上95%以下の範囲のSi焼結材を具備することを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [8] Siから実質的になるスパッタリングターゲットであって、
酸素含有量が0.01質量%以上1質量%以下の範囲であることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [9] 請求項8記載のスパッタリングターゲットにおいて、
相対密度が70%以上95%以下の範囲のSi焼結材を具備することを特徴とするスパ

ッタリングターゲット。

- [10] 請求項1ないし請求項9のいずれか1項記載のスputタリングターゲットにおいて、酸化膜形成用ターゲットであることを特徴とするスputタリングターゲット。
- [11] 請求項1ないし請求項10のいずれか1項記載のスputタリングターゲットにおいて、光学薄膜の形成用ターゲットとして用いられることを特徴とするスputタリングターゲット。
- [12] 請求項1ないし請求項9のいずれか1項記載のスputタリングターゲットを用いて、酸素を含む雰囲気中でスputタ成膜してSi酸化膜を形成する工程を具備することを特徴とするSi酸化膜の製造方法。
- [13] 請求項12記載のSi酸化膜の製造方法において、前記Si酸化膜は光学薄膜であることを特徴とするSi酸化膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C14/34, G02B1/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C14/34, G02B1/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-26371 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 January, 1995 (27.01.95), Claims (Family: none)	1-13
Y	JP 10-195611 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims; Par. No. [0011] & US 6197134 B1	1-3, 10-12
X Y	JP 2002-173765 A (Toshiba Corp.), 21 June, 2002 (21.06.02), Claims (Family: none)	4 2, 9-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2004 (21.12.04)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013833

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-220625 A (Tokyo Tungsten Co., Ltd.), 09 August, 1994 (09.08.94), Claims (Family: none)	3, 5-7, 10-13
Y	JP 9-104972 A (Hitachi Metals, Ltd.), 22 April, 1997 (22.04.97), Claims (Family: none)	3, 5-7, 10-13
Y	JP 2003-171760 A (Toshiba Corp.), 20 June, 2003 (20.06.03), Claims (Family: none)	3, 5-7, 10-13
Y	JP 2002-275625 A (Hitachi Metals, Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims (Family: none)	3, 5-7, 10-13
X Y	JP 2000-26957 A (Mitsubishi Materials Corp.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims (Family: none)	8 9-13